

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218208

⑬ Int. Cl.

B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

庁内整理番号

B-8014-4D  
Y-7824-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 複合半透膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-50681

⑰ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑱ 発 明 者 池 田 敏 裕 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑱ 発 明 者 植 村 忠 廣 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑱ 発 明 者 栗 原 優 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合半透膜およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜において、多官能芳香族アミン成分として一分子中に3個以上のアミノ基を有する芳香族アミンを含有し、かつ、多官能酸ハロゲン化物成分として一分子中に2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する脂環式酸ハロゲン化物を含有することを特徴とする複合半透膜。

(2) 3個以上のアミノ基を有する多官能芳香族アミンが、1,3,5-トリアミノベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合半透膜。

(3) 多官能酸ハロゲン化物が、多官能酸塩化物であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合半透膜。

(4) 2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する脂環式酸ハロゲン化物が、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,3-シクロヘキリンジカルボン酸、1,4-シクロヘキリンジカルボン酸の酸ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合半透膜。

(5) 微多孔性支持膜が、ポリスルホンからなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合半透膜。

(6) 微多孔性支持膜が、ポリエステルおよび芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも1種を主成分とする布帛によって強化されてなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の複合半透膜。

(7) 界面重合により、複合半透膜を得る方法において、微多孔性支持膜上に、3官能以上の芳香族アミンを含有する水溶液を塗布し、次いで、該膜上に、2官能以上の脂環式酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液を塗布することにより超薄膜を形成することを特徴とする

複合半透膜の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、液状混合物の選択分離、特に、カン水や海水の脱塩に有用な複合半透膜およびその製造方法に関する。

#### [従来の技術]

多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合反応によって得られるポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜は、透過性や選択分離性の高い逆浸透膜として注目されている。多官能の芳香族アミンと多官能の芳香族酸ハロゲン化物とを界面重縮合反応させるものとしては、例えば、特開昭55-147106号公報がこれまでに知られており、2官能の芳香族アミンと3官能の脂環式酸ハロゲン化物とを界面重縮合反応させるものとしては、例えば、特開昭61-42302号公報がこれまでに知られている。

#### [発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、これらの膜は、実用的な逆浸透

膜に要求される、高透過性、高選択分離性をはじめ、耐熱性、耐薬品性、耐塩素性などの条件を十分に満たすものではなかった。

本発明は、これら膜性能の向上、特に高い脱塩性、高い水透過性を有する複合半透膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### [目的を解決するための手段]

上記目的を達成するため本発明は下記の構成を有する。

すなわち、本発明は、

「(1) 多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られるポリアミドからなる超薄膜層を微多孔性支持膜上に被覆してなる複合半透膜において、多官能芳香族アミン成分として一分子中に3個以上のアミノ基を有する芳香族アミンを含有し、かつ、多官能酸ハロゲン化物成分として一分子中に2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する脂環式酸ハロゲン化物を含有することを特徴とする複合半透膜。

(2) 界面重縮合により、複合半透膜を得る方法

において、微多孔性支持膜上に、3官能以上の芳香族アミンを含有する水溶液を塗布し、次いで、該膜上に、2官能以上の脂環式酸ハロゲン化物を含有する、水と非混和性の有機溶媒溶液を塗布することにより超薄膜を形成することを経験とする複合半透膜の製造方法。」

に関する。

本発明の複合半透膜は、実質的に分離性能を有する超薄膜層が、実質的に分離性能を有さない微多孔性支持膜上に被覆されてなり、該超薄膜層は、多官能芳香族アミンと多官能酸ハロゲン化物との界面重縮合によって得られる架橋ポリアミドからなる。

多官能芳香族アミンとは、一分子中に2個以上のアミノ基を有する芳香族アミンであり、本発明はこの多官能芳香族アミンとして一分子中に3個以上のアミノ基を有する芳香族アミンを含有することを特徴とする。3官能以上のアミンとしては例えば1,3,5-トリアミノベンゼンを用いることができる。上記3官能以上の芳香族アミンは単独で

用いることもできるが、他の芳香族アミンとの混合物として用いても良い。この場合、混和するアミンは任意のアミンを混和することができるが、好ましくは $\alpha$ -フェニレンジアミンを混和させると、脱塩率、透水性ともに向上し良好な膜性能を与える。

多官能酸ハロゲン化物とは、2つ以上のハロゲンを有するハロゲンであり、上記多官能芳香族アミンとの界面重縮合反応によりポリアミドを与えるものであるが、本発明では、一分子中に2個以上のハロゲン化カルボニル基を有する脂環式酸ハロゲン化物を含有することを特徴とする。該多官能脂環式酸ハロゲン化物として、例えば、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の酸ハロゲン化物を用いることができる。これらの酸ハロゲン化物は、単独で用いることもできるが、他の脂環式または芳香族酸ハロゲン化物との混合物として用いることもできる。混和させる芳香族酸ハロゲン化物としては、例えば、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、テレフタル酸、イ

ソフトル酸等の酸ハロゲン化物を挙げる事ができる。

多官能芳香族アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は、多官能酸塩化物であることが好ましい。

本発明において、好ましい微多孔性支持膜としてはポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛により強化されたポリスルホン支持膜を例示することができる。

微多孔性支持膜は、実質的には分離性能を有さない層で、実質的に分離性能を有する超薄膜層に強度を与えるために用いられるものであり、均一な微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大きな微細な孔をもっていて、その微細孔の大きさはその片面の表面が100nm以下であるような構造の支持膜が好ましい。上記の微多孔性支持膜は、ミリポア社製“ミリポアフィルターVSWP”（商品名）や、東洋濾紙社製“ウルトラフィルターUK10”（商品名）のような各種市

て、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有した微多孔性支持膜が得られる。

次に、本複合半透膜の製造方法について説明する。

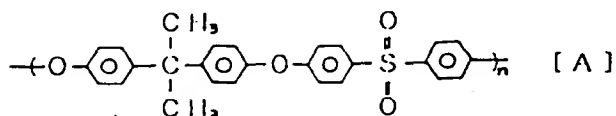
複合半透膜中の実質的に分離性能を有する超薄膜層は、前述の多官能芳香族アミンを含有する水溶液と、前述の多官能酸ハロゲン化物を含有する水と非混和性の有機溶媒溶液を用い、界面重縮合により形成される。

多官能芳香族アミン水溶液におけるアミノ化合物の濃度は0.1~10重量%、好ましくは0.5~5.0重量%であり、該水溶液にはアミノ化合物と多官能酸ハロゲン化物との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒、酸化防止剤等が含まれていてもよい。

微多孔性支持膜表面への該アミン水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されればよく、公知の塗布手段例えば、該水溶液を微多孔性支持膜表面にコーティングする方法、微多孔性支持膜を該水溶液に浸漬する方法等で行え

販材料から選択することもできるが、通常は、

“オフィス・オブ・セイリーン・ウォーター・リサーチ・アンド・ディベロップメント・プログラム・レポート” No. 359 (1968) に記載された方法に従って製造できる。その素材にはポリスルホンや酢酸セルロース、硝酸セルロースやポリ塩化ビニル等のホモポリマーあるいはブレンドしたものが通常使用されるが、化学的、機械的、熱的に安定性の高い、ポリスルホンを使用するのが好ましい。さらに孔径が制御しやすく、寸法安定性の高い、繰返し単位 [A]



よりなるポリスルホンを用いるのが好ましく、例えば、上記ポリスルホンのジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに注型し、それをドデシル硫酸ソーダ 0.5 重量% および DMF 2 重量% を含む水溶液中で湿式凝固させることによ

ばよい。

次いで過剰に塗布された該アミン水溶液を液切り工程により除去する。液切りの方法としては、例えば膜面を垂直方向に保持して自然流下させる方法等がある。液切り後、膜面を乾燥させ、水溶液の水の全部を除去してもよいが、これは必ずしも必要ではない。

次いで、前述の多官能酸ハロゲン化物の有機溶媒溶液を塗布し、界面重合反応により架橋ポリアミド重合膜層を形成させる。

該溶液中の多官能酸ハロゲン化物は通常0.01~10重量%、好ましくは0.02~2重量%を有機溶媒に溶解して用い、該溶液にDMFのようなアシル化触媒等を含有させると界面重合が促進され、更に好ましい。

該有機溶媒は、水と非混溶性であり、かつ酸ハロゲン化物を溶解し微多孔性支持膜を破壊しないことが必要であり、アミノ化合物および酸ハロゲン化物に対して不活性であるものであればいずれであっても良い。好ましい例としては炭化水素化

合物、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられるが、反応速度、溶媒の揮発性の点からはn-ヘキサン、トリクロロトリフルオロエタンが好ましい。引火性という安全上の問題を考慮するとトリクロロトリフルオロエタンを用いるのが更に好ましい。

多官能酸ハロゲン化物のアミノ化合物水溶液相への接触の方法は、アミノ化合物水溶液の微多孔性支持膜への被覆方法と同様に行なった後、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で洗浄する。

このようにして得られた複合半透膜は、これだけでも十分良好な膜性能を発現するが、さらに該超薄膜をpH6~13の塩素含有水溶液に浸漬することにより膜性能、特に、脱塩率、透水量を飛躍的に向上することができる。塩素発生試薬としては、塩素ガス、サラシ粉、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、クロラミンB、クロラミンT、ハラゾン、ジクロロジメチルヒダントイン、塩素化イソシアヌル酸およびその塩などを代表例として挙げることができ、酸化力の強さによって膜

度を決定することが好ましい。上記の塩素発生試薬の中で、次亜塩素酸ナトリウム水溶液が、取扱い性の点から好ましい。塩素含有水溶液の酸化力とpHの間には重要な関係があり、pHが6より低い場合は、十分な酸化力を示さず、また、pH13を越えるとアミド結合の加水分解が生じ、超薄膜が損傷を受けるため、ともに不適当である。従って、pH6~13で塩素含有水溶液に浸漬するのが好ましい。

#### [実施例]

以下の実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例において、排除率は、次式により求めた。

膜透過液中の溶質濃度

$$\text{排除率}[\%] = (1 - \frac{\text{膜透過液中の溶質濃度}}{\text{膜供給液中の溶質濃度}}) \times 100$$

膜供給液中の溶質濃度

本発明において使用した繊維補強ポリスルホン支持膜は、以下の手法により製造した。

タテ30cmヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ(タテ系、ヨコ系とも150デニールのマルチフィラメント系、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ)をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン(ユニオン・カーバイト社製のUde1-P3500)の15重量%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を200μの厚みで室温(20℃)でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持膜(以下FR-PS支持膜と略す)を作製する。このようにして得られたFR-PS支持膜(厚さ210~215μ)の純水透過係数は、圧力1kg/cm<sup>2</sup>、温度25℃で測定して0.005~0.01g/cm<sup>2</sup>・sec・atmであった。

#### 実施例1~2

FR-PS支持膜を1,3,5-トリアミノベンゼン0.55重量%、メタフェニレンジアミン1.45重量%を有する水溶液中に1分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表

面から余分な水溶液を排除した後、表1に示した組成の多官能酸塩化物とDMF300ppmを含んだトリクロロトリフルオロエタン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、炭酸ナトリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。

このようにして得られた複合半透膜を、pH6.5に調整した1500ppm食塩水を原水とし、15kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、表1に示した膜性能が得られた。

#### 実施例3~8

FR-PS支持膜を表1に示した組成を有するアミン水溶液中に1分間浸漬した。該支持膜を垂直方向にゆっくりと引上げ、支持膜表面から余分な水溶液を排除した後、表1に示した組成の多官能酸塩化物とDMF300ppmを含んだトリクロロトリフルオロエタン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な溶液を液切りして除去した後、炭酸ナ

トリウムの0.2重量%水溶液に5分間浸漬した。さらに、膜を次亜塩素酸ナトリウム600ppm、リン酸第1カリウム0.2重量%を含んだpH7の水溶液中に2分間浸漬した後、水道水で洗浄した。

このようにして得られた複合半透膜をpH6.5に調整した1500ppm食塩水を原水とし、15kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、表1に示した膜性能が得られた。

なお、表1中の略記号は次のとおりである。

TAB: 1,3,5-トリアミノベンゼン

m-PDA: メタフェニレンジアミン

CTC: 1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸塩化物

CDC: 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸塩化物

TMC: 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸塩化物(トリメシン酸塩化物)

TPC: テレフタル酸塩化物

透水量は膜面積1平方メートル当り、1日の透

水量(立方メートル)を示した。

表1

	アミン液 (重量%)	多官能酸ハロゲン 化合物(重量%)	透水量 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	脱塩率 (%)
実施例1	TAB/m-PDA 0.55/1.45	CTC 0.1	1.20	92.9
実施例2		CTC/TPC 0.045/0.055	0.95	97.7
実施例3	TAB/m-PDA 0.55/1.45	CTC 0.1	1.81	96.6
実施例4		CTC/TPC 0.045/0.055	1.45	98.9
実施例5	TAB 2.0	CDC 0.1	0.69	97.8
実施例6		CTC/CDC 0.05/0.05	0.86	93.9
実施例7		CTC/TMC 0.05/0.05	0.80	96.9
実施例8		CDC/TPC 0.05/0.05	0.42	99.1

#### [発明の効果]

本発明により、高い脱塩性、高い水透過性を有する複合半透膜およびその製造方法を提供することができる。

特許出願人 東レ株式会社